CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

REAPROVEITAMENTO DO EFLUENTE PROVENIENTE DA FABRICAÇÃO DE EXPLOSIVOS COMO FERTILIZANTE NITROGENADO LÍQUIDO

Crístofer Eduardo Göhl

Lajeado, novembro de 2014

Crístofer Eduardo Göhl

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

REAPROVEITAMENTO DO EFLUENTE PROVENIENTE DA FABRICAÇÃO DE EXPLOSIVOS COMO FERTILIZANTE NITROGENADO LÍQUIDO

Monografia desenvolvida na disciplina de Trabalho de Conclusão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Profª. Simone Stülp

Lajeado, novembro de 2014

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

RESUMO

Com a busca cada vez maior por alternativas de reuso de águas, para consequente redução do lançamento de efluentes em corpos hídricos, e por maior produtividade de alimentos fazendo uso de fertilizantes com maior desempenho, o trabalho proposto busca avaliar a possibilidade de reutilização do efluente proveniente da fabricação de explosivos como fertilizante líquido nitrogenado. Foram analisadas três amostras do efluente de uma fábrica de explosivos localizada no sul do Brasil, no período de Setembro a Outubro deste ano. As amostras foram submetidas a determinações de pH, densidade, nitrogênio total, e carbono total. Posteriormente, foi realizado por meio de um coletor com sistema semiaberto estático, a quantificação do nitrogênio perdido por volatilização da amônia de cada uma das amostras analisadas. Alíquotas de efluente foram aplicadas sobre 0,0722 m^2 de terra, areia preta, fibras vegetais e calcário, com pH neutro, dentro de um recipiente, onde ficaram por dez dias cada uma das três amostras. Na parte superior da terra foi montado o sistema de coleta do $N\text{-}NH_3$ utilizando garrafa PET, e no seu interior uma esponja embebida com ácido sulfúrico e glicerina para reter o nitrogênio amoniacal. Após dez dias o sistema foi desmontado, a esponja contida em seu interior foi submetida a uma lavagem, onde 50 mL resultantes desta solução foram analisadas com o aparelho Nitrogênio Total - TNM-1 – Shimadzu, por quimiluminescência, para quantificação do nitrogênio total. Os resultados encontrados eram esperados, pois comprovam que o efluente proveniente da fabricação de explosivos contêm uma grande concentração de nitrogênio, baixa carga orgânica, e pH próximo de neutro. Os resultados da perda de nitrogênio por volatilização da amônia foram baixas, uma média de 17,09 mg/L, o que corresponde a 0,28% de perda. Os resultados encontrados foram satisfatórios, e comprovam que o efluente pode ser utilizado como alternativa de fertilização nitrogenada.

Palavras-chave: efluente, reuso, nitrogênio, fertilizante.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Foto do sistema semiaberto utilizado neste trabalho 19
Figura 2 - Foto da lavagem da esponja com solução de KCl onde o N-NH3 foi retido 20

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - representação gráfica dos valores de pH nas três amostras, coletadas em diferentes datas.....22
Gráfico 2 - Representação gráfica dos valores de densidade nas três amostras coletadas em diferentes datas.....23
Gráfico 3 - Representação gráfica dos valores de nitrogênio total nas três amostras, coletadas em diferentes datas.....24
Gráfico 4 - Representação gráfica dos valores de carbono total nas três amostras, coletadas em diferentes datas.....25
Gráfico 5 - Representação gráfica dos valores da variação de temperatura e umidade da amostra 1.....25
Gráfico 6 - Representação gráfica dos valores da variação de temperatura e umidade da amostra 2.....26
Gráfico 7 - Representação gráfica dos valores da variação de temperatura e umidade da amostra 3.....26
Gráfico 8 - Representação gráfica dos valores das perdas de nitrogênio por

volatilização da amônia nas três amostras, coletadas em diferentes datas 28

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização química do resíduo líquido *Ajifer*.....21
Tabela 2 – Resultados das análises realizadas nos efluentes em termos de pH, densidade, NT e COT.....21
Tabela 3 - Resultados da perda de N por volatilização da Amônia.....27

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 7
1.1 Objetivo geral 8
1.2 Objetivo específico 8

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 10
2.1 Explosivos 10
2.2 Nitrogênio 11
2.2.1 Ação do nitrogênio nas plantas 12
2.2.2 Ação do Nitrogênio no solo 12
2.3 Fertilizantes 13
2.3.1 Fertilizante líquido 14
2.4 Volatilização da amônia 14
2.5 Reuso de efluentes e resíduos como fertilizantes 15

3 METODOLOGIA 17
3.1 Nitrogênio total 17
3.2 Carbono total 18
3.3 pH 18
3.4 Densidade 18
3.5 Perda de Nitrogênio por volatilização da amônia 18

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 21

5 CONCLUSÃO 30

REFERÊNCIAS 32

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

1 INTRODUÇÃO

A água sendo a matéria prima mais importante para nossa sobrevivência vem se tornando cada vez mais escassa em termos de potabilidade.

Todas as formas de vida existentes na Terra dependem da água. Contudo, a água doce é um prêmio. Mais de 97% da água do mundo é salgada, indisponível para beber e para a maioria dos usos agrícolas. Recentemente foi estimado que a humanidade consome, sobretudo para a agricultura, cerca de um quinto da água que escoa para os mares; e as previsões indicam que essa fração atingira cerca de três quartas partes no ano de 2025 (BAIRD, 2002).

A nível industrial, a reciclagem da água já é uma realidade, pois é economicamente viável e em função das reduções de custos e atualmente por reduzir o volume de efluentes lançados em um recurso hídrico (MACEDO, 2001).

Além da necessidade de economia a reciclagem e a reutilização aparecem como alternativa para o uso racional da água. A reciclagem é definida como reaproveitamento de uma água já utilizada apesar de sua alteração de qualidades físico-químicas (MACEDO, 2001).

Com a elevada taxa de produção que existe atualmente, a obtenção de alimentos e de fibras depende, em grande parte, de fertilizantes. Quando se faz um balanço entre a remoção dos nutrientes vegetais dos solos, pelas plantas usadas como alimentos ou como matéria-prima em fábricas, e a adição realizada pelo homem e pela natureza, fica evidente a enorme importância dos fertilizantes

(SHREVE, 1997).

O grande desafio do setor agrícola nas próximas décadas é de aumentar a produção de alimentos, uma vez que sua demanda dobrará nos próximos 50 anos, em virtude de estimativas que em 2050 a população mundial alcance aproximadamente 9,3 bilhões de pessoas. Dessa forma, a produtividade de cereais como o milho, arroz e trigo terá que aumentar entre 50 e 70 %. O Brasil é um dos poucos países com grandes possibilidades de participar desse processo, pois possui tecnologias sustentáveis de produção para atingir incrementos de produtividade em muitas culturas, além de possuir 550 milhões de hectares de áreas agrícolas potencialmente agricultáveis (STAFANATO et. al, 2013).

A adubação nitrogenada para as culturas de grãos no Brasil é fundamentada praticamente no uso do fertilizante ureia, devido a sua alta concentração de nitrogênio, mas esse fertilizante apresenta elevada taxa de perda de nitrogênio, o que compromete sua eficiência (STAFANATO et. al, 2013).

Visto a importância do reaproveitamento de águas para diminuição de lançamentos em corpos hídricos, com a importância dos fertilizantes para a produção agrícola cada vez mais acentuada, o proposto trabalho busca outra forma de reuso da água do tratamento de efluente proveniente da fabricação de explosivos como fertilizante líquido nitrogenado, e avaliar sua efetividade perante a perda de nitrogênio por volatilização da amônia.

1.1 Objetivo geral

Avaliar a viabilidade de reaproveitamento dos nitratos provenientes do efluente da fabricação de explosivos como fertilizante nitrogenado líquido.

1.2 Objetivo específico

a) Determinar Carbono Total, Nitrogênio Total, pH e Densidade do efluente.

b) Avaliar a perda de Nitrogênio por volatilização da Amônia do efluente após

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

aplicação em solo, e confrontar com fertilizantes.

c) Confrontar resultado de nitrogênio presente no efluente com quantidade mínima em fertilizantes.

d) Avaliar viabilidade de reutilização do efluente como fertilizante nitrogenado.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Explosivos

Embora os explosivos tenham contribuído bastante para a destruição de vidas humanas, quando utilizado em munição militar, possibilitaram também a execução de grandes obras de engenharia, que seriam física, ou economicamente impossíveis sem a utilização desses agentes. A mineração de todas as espécies depende do desmonte (SHREVE, 1997).

A partir de 1860, a dinamite dominou durante um século a indústria de explosivos.

Posteriormente vieram os agentes de desmonte e pastas explosivas que tornaram-se os principais explosivos industriais por oferecerem segurança no manuseio, quase que completamente sem perigo, e pelo baixo custo de produção. Estes explosivos são misturas de nitrato de amônio, óleos emulsificantes, ceras, e gaseificante (SHREVE, 1997).

Os explosivos tem uma função vital na economia de uma nação, utilizados na mineração de carvão, obras rodoviárias e em minérios de baixa qualidade (SHREVE, 1997).

A geração de resíduos líquidos proveniente da fabricação de explosivos se dá basicamente por meio de lavagens efetuadas diariamente no layout produtivo, que se encontra com uma grande carga de nitrato de amônio, gerando um efluente com uma grande concentração de nitrogênio. Atualmente parte deste efluente retorna

para a fábrica para ser reutilizado como quantitativo de água na diluição do sal de amônio utilizado como matéria prima básica. Outra parte é reutilizada no processo produtivo, em um tanque, para resfriamento dos cartuchos explosivos. Assim este efluente é reutilizado em um ciclo fechado, não sendo lançado em corpos hídricos.

2.2 Nitrogênio

O nitrogênio ocorre na terra como o principal constituinte do ar 78% em volume. Compostos inorgânicos do nitrogênio não são comumente encontrados como minerais, porque a maioria deles é solúvel em água. Em alguns locais de clima seco existem jazidas de nitratos, geralmente nitratos impuros de sódio ou potássio (RUSSELL, 1994).

O nitrogênio é encontrado em compostos orgânicos em todos os seres viventes, animais e plantas.

A fonte de nitrogênio combinado na matéria viva é, em última análise, a atmosfera, embora o gás N_2 não seja diretamente útil na síntese de proteínas (RUSSELL, 1994).

Nenhuma quantidade de Nitrogênio pode ser utilizada pelas plantas até que ele seja modificado por processos naturais ou por meio da produção de fertilizantes comerciais.

Certas bactérias no solo e raízes de algumas plantas, especialmente os legumes, convertem o nitrogênio atmosférico em nitrogênio orgânico. Que é então transformado por outras bactérias em nitrato, a forma de nitrogênio mais usada pelas plantas na síntese de proteínas (RUSSELL, 1994).

Como importante componente das proteínas e da clorofila, o nitrogênio, frequentemente, é fator primordial no aumento da produtividade agrícola (RIBEIRO, 2007).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.2.1 Ação do nitrogênio nas plantas

O nitrogênio é um macronutriente primário, essencial para as plantas, por participar da formação de proteínas, aminoácidos e de outros compostos importantes no metabolismo das plantas. Sua ausência bloqueia a síntese de citocinina, hormônio responsável pelo crescimento das plantas, causando redução do seu tamanho e consequentemente redução da produção econômica das sementes (PEREIRA, 2012).

A maior parte das plantas pode absorver o nitrogênio unicamente na forma de íon nitrato, de maneira que tanto a amônia como o íon amônio usados como fertilizantes devem ser primeiramente oxidados através de microrganismos para que sejam uteis para a vida das plantas (BAIRD, 2002).

O nitrogênio também ocupa uma posição de destaque entre os elementos essenciais ao desenvolvimento das plantas. Apesar de apresentar-se na camada arável do solo, em alguns casos, quantidades relativamente elevadas (mais de 7.000 kg ha), sua baixa disponibilidade, somada à grande necessidade pelos vegetais, faz com que seja um dos nutrientes mais limitantes à produtividade da maioria das culturas (ACOSTA et. al, 2009).

Entre os nutrientes, geralmente o N é o que tem maior efeito no crescimento das plantas, sendo que sua disponibilidade estimula o desenvolvimento e a atividade radicular, incrementando a absorção, não somente de N, mas também de outros nutrientes. Ele atua na planta como constituinte de moléculas de proteínas, enzimas, coenzimas, ácidos nucléicos e citocromos, além de possuir importante função como integrante da molécula de clorofila (ACOSTA et. al, 2009).

2.2.2 Ação do Nitrogênio no solo

A quantidade de Nitrogênio suprida pela maioria dos solos é pequena, muito pouco é encontrado nas rochas e minerais. Muito do Nitrogênio do solo vem da matéria orgânica. A matéria orgânica libera o Nitrogênio lentamente, sendo a taxa controlada por fatores como temperatura, umidade e textura. Um dos produtos da decomposição da matéria orgânica, é o amônio, que pode ser retido pelo solo,

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

absorvido pelas plantas ou convertido em nitrato. O nitrato pode ser usado pelas plantas, lixiviado para fora da zona das raízes ou convertido a Nitrogênio gasoso (N_2) e perdido para a atmosfera (XAVIER, 1996).

Os solos, em sua maioria, não fornecem adequadamente quantidade de N durante certas fases de desenvolvimento das plantas, em parte devido a elevada demanda e também às transformações bioquímicas que o N está sujeito no solo e que podem alterar significativamente a sua disponibilidade. Uma característica importante da disponibilidade de N é a sua ampla flutuação no solo (ACOSTA et. al, 2009).

O teor de proteínas está diretamente ligado ao nitrogênio, elemento de grande importância e disponibilizado às plantas pela adição de adubação mineral nitrogenada ao solo, pela adição de matéria orgânica ou pela fixação do nitrogênio do ar por microrganismos (PEREIRA, 2012).

O manejo de adubação nitrogenada difere do manejo dos demais nutrientes porque a tomada de decisão envolve aspecto técnicos, econômicos e ambientais , uma vez que este nutriente está sujeito a perdas por erosão, lixiviação, desnitrificação e volatilização (PEREIRA, 2012).

2.3 Fertilizantes

Os fertilizantes estão definidos na legislação brasileira, conforme Decreto nº 86.955, de 18 de fevereiro de 1982, como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”. Eles têm como função repor ao solo os elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou mesmo ampliar o seu potencial produtivo. Seu uso é fundamental para o aumento da produtividade (RIBEIRO, 2007).

Os fertilizantes nitrogenados têm em sua composição o nitrogênio como nutriente principal e se originam da fabricação da amônia anidra (NH_3), que é a matéria-prima básica de todos os fertilizantes nitrogenados sintéticos (RIBEIRO, 2007).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

O Nitrato de Amônio é o mais importante entre os fertilizantes nitrogenados em virtude do elevado teor de nitrogênio 33%, da simplicidade e do baixo custo da sua fabricação, e também graças ao seu nitrogênio de ação rápida do nitrato e ao nitrogênio de ação lenta do amônio. É o ingrediente fundamental dos explosivos de segurança (SHREVE, 1997).

Os fertilizantes repõem no solo os ingredientes removidos pelas plantas, ou adicionam substâncias indispensáveis aos solos nativos, para que sejam produtivos, ou mais produtivos (SHREVE, 1997).

2.3.1 Fertilizante líquido

Os fertilizantes líquidos tem tido um desenvolvimento rápido e significante em virtude da comodidade e economia de tempo do respectivo manuseio e aplicação. Atualmente mais de 27% do total de nutrientes combinados para vegetais são consumidos nesta forma. Este tipo de fertilizante é utilizado especialmente na fertilização inicial. Para que a aplicação dos fertilizantes líquidos seja satisfatória, é necessário que eles sejam isentos de sedimentos (SHREVE, 1997).

O fertilizante líquido oferece uma série de benefícios operacionais:

Maior autonomia dos equipamentos aplicadores, pela maior capacidade de carga; Pouca exigência de mão de obra no manuseio do fertilizante; Elimina custos com estrutura de armazenamento para fertilizantes; Elimina perdas de produtos por manuseio excessivo; Aplicação uniforme de micronutrientes que se encontram solubilizados homogeneamente nas soluções. (BERTONCINI, 2008).

2.4 Volatilização da amônia

Os fertilizantes nitrogenados são os mais utilizados nas plantações, e a perda de nitrogênio por volatilização da amônia é um processo que consiste em grandes perdas de eficiência do fertilizante comprometendo a produtividade, por isso da importância de seu acompanhamento.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

O processo de volatilização envolve, inicialmente, a hidrólise da fonte nitrogenada por meio da urease. A urease é uma enzima extracelular produzida por bactérias, actinomicetos e fungos do solo ou, ainda, originada de restos vegetais. Como resultado da hidrólise, tem-se a formação de carbonato de amônio e, por causa das características da urease, fatores que influenciam a atividade dos microrganismos também influenciam a hidrólise da ureia, promovendo grande variação na taxa de hidrólise para diferentes solos (COSTA et al., 2003).

O processo de perda do N por volatilização de amônia consiste na passagem da amônia à atmosfera, conforme a seguinte reação: $N\text{-}NH_4$ + OH (aquoso) H_2O + $N\text{-}NH_3$ (gás).

O teor de umidade do solo é um fator importante na hidrólise, pois, de maneira geral, pode ocorrer em solos com níveis de umidade variados e, quanto mais rápida a hidrólise, maior o potencial de perda de amônia (DUARTE et. al, 2007).

É possível estimar as perdas por volatilização de amônia do solo proveniente da aplicação de fertilizantes nitrogenados, por meio de métodos diretos ou indiretos. Métodos diretos necessitam de aparelhos específicos que podem dificultar sua prática. Já os métodos indiretos podem ser efetuados por meio do uso de fertilizante isotopicamente marcado. Determinações isotópicas apresentam alto custo, porém podem ser empregadas na calibração de métodos diretos que utilizam câmaras coletoras.

Os sistemas fechado-estático, fechado-dinâmico e semiaberto estático são utilizados nas determinações pelos métodos diretos. Sistemas fechados podem impossibilitar a obtenção de observações da volatilização em condições naturais, pois modificam o ambiente na superfície do solo (COSTA et. al, 2003).

2.5 Reuso de efluentes e resíduos como fertilizantes

O reaproveitamento de águas residuais é realidade em alguns países, como Israel, no qual 65% do efluente sanitário tratado são utilizados na irrigação agrícola. No México, 45.000 litros de esgoto produzidos na cidade do México são misturados

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

diariamente, por segundo, com água de chuva, sendo a mistura encaminhada por meio de canais a uma distância de 60 km, para irrigação de 80.000 hectares cultivados com cereais e forragens. No caso de Israel, a prática do reuso é planejada e controlada por meio de legislação, e no caso do México, não há tratamento, nem controle da disposição de efluentes sanitários no solo, caracterizando uma situação não recomendável (BERTONCINI, 2008).

No Brasil, a prática do reuso na irrigação agrícola é ainda nova, restringindo-se praticamente as imensas áreas de cana-de-açúcar irrigadas com vinhaça. Alguns entraves legislativos e técnicos têm limitado sua expansão não apenas no Brasil, mas também em outros países. Entre os entraves políticos podem-se citar: - Falta de tratamento de esgoto e dejetos e risco de uso de produtos não tratados para o ambiente e saúde publica; - Falta de estudos que subsidiem a construção de legislação que regulamente o reuso; - Falta de legislação apropriada para cada tipo de efluente; - Legislações muito restritivas em alguns casos; - Elevado custo de investimento inicial em sistemas de tratamento e distribuição; - Baixa competitividade de custo de água de reuso, quando comparada à água tratada (BERTONCINI, 2008).

O reúso agrícola de efluente sanitário no Brasil limita-se, praticamente, a experiências controladas em sistemas-pilotos (BERTONCINI, 2008).

No Brasil temos alguns exemplos de reuso de efluente proveniente da indústria, como por exemplo, o produto *Ajifer,* que é caracterizado como resíduo líquido resultante do processo de fermentação glutâmica, sendo produzido em grandes quantidades em indústrias da região canavieira de Piracicaba. Por apresentar boa relação custo/benefício para as usinas de açúcar e álcool da região, o uso desse resíduo como fonte de nutrientes na cultura da cana-de-açúcar tem sido intensificado (COSTA et. al, 2003).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

3 METODOLOGIA

Foram analisadas amostras de efluente proveniente de uma fábrica de explosivos, coletadas na lagoa do tratamento de efluentes da mesma. As amostras foram coletadas em frascos âmbar de 1 litro no período de Setembro a Outubro de 2014, totalizando três amostras. As amostras do efluente bruto foram submetidas às análises de determinação de Nitrogênio Total, Carbono Total, pH e densidade. Posteriormente, o efluente foi submetido a uma quantificação de perda de Nitrogênio por volatilização da Amônia utilizando um coletor com sistema semiaberto estático descrito por (STAFANATO et al., 2013), seguido de determinação do equivalente em teor de N- NH_3. As análises foram realizadas com os respectivos métodos: Carbono Total - TOC-VCPH – Shimadzu; Nitrogênio Total - TNM-1 – Shimadzu; pHmetro Metrohm 827; Densidade – Picnômetro; teor de N- NH_3 no equipamento - TNM-1 – Shimadzu, por quimiluminescência.

Também foram acompanhadas as variações de temperatura e umidade durante os dez dias em que cada amostra ficou no sistema semiaberto.

3.1 Nitrogênio total

É determinado por meio da combustão da amostra a 1100 ^{0}C por alguns minutos, para converter o nitrogênio em óxido nítrico, NO. O ozônio é então introduzido na mistura gasosa, oxidando o óxido nítrico para dióxido de nitrogênio. Essa reação emite radiação visível (quimiluminescência) e mede-se a sua intensidade, que é proporcional ao teor de nitrogênio da amostra (HARRIS, 2001).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

3.2 Carbono total

É determinado pela quantidade de CO_2 produzido quando uma amostra é completamente oxidada a uma temperatura de 900 ^{0}C. O carbono total inclui matéria orgânica dissolvida COT, que é determinada por uma oxidação térmica, utilizando a absorção do infravermelho para medir CO_2. Outro instrumento oxida a matéria orgânica irradiando uma suspensão de catalisador sólido de TiO_2 em água em pH 3,5 com luz ultravioleta. A luz cria um par elétron-buraco eletrônico no TiO_2. Os buracos eletrônicos oxidam H_2O a radical Hidroxil ($OH^{\cdot}$), um poderoso oxidante que converte carbono orgânico em CO_2, que é medido pela condutividade elétrica do ácido carbônico (HARRIS, 2001).

3.3 pH

É determinado através de um aparelho que consiste basicamente num eletrodo acoplado a um circuito eletrônico. O eletrodo é imerso na solução, e o valor do pH é visualizado em um visor (VIANNA, 2001).

3.4 Densidade

É determinada através da utilização de um picnômetro, onde é calculada a relação massa sobre volume.

3.5 Perda de Nitrogênio por volatilização da amônia

A perda de nitrogênio por volatilização da amônia é quantificada através de uma câmara coletora com sistema semiaberto estático, confeccionada a partir de embalagem tipo PET transparentes com o fundo recortado. No interior do coletor foi fixado com auxílio de uma haste flexível de alumínio, e dentro de um recipiente plástico de 50 mL para evitar gotejamento, um absorvedor sintético esponjoso com

250 mm de comprimento, 25 mm de largura e 3 mm de espessura, que foi previamente embebida em uma solução de ácido sulfúrico 1 molar, e glicerina 2%, para capturar a amônia volatilizada do solo. A câmara coletora foi assentada sobre 0,0722 m^2 de terra, areia preta, fibras vegetais e calcário, com pH neutro, dentro de um recipiente de vidro. Na terra foram aplicados de forma uniforme 500 mL do efluente (FIGURA 1).

A determinação da perda de nitrogênio foi realizada dez dias posteriores à aplicação do efluente no solo, por meio da retirada do absorvedor sintético do interior do coletor o qual foi submetido a uma lavagem com solução de KCl 1M, para extração da amônia retida. Posteriormente foi retirada uma alíquota de 50 mL dessa solução para determinação do nitrogênio amoniacal com o aparelho Nitrogênio Total - TNM-1 – Shimadzu, por quimiluminescência.

Na Figura 1, está representado o sistema semiaberto.

Figura 1 - Foto do sistema semiaberto utilizado neste trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Na Figura 2, está ilustrada a lavagem da esponja do sistema semiaberto.

Figura 2 - Foto da lavagem da esponja com solução de KCl onde o N-NH_3 foi retido

Fonte: Elaborado pelo autor.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 1, caracterização química do resíduo líquido *Ajifer.*

Determinação	Resultado
Índice pH	3,20
Densidade	1,17 g mL^{-1}
Matéria orgânica total	315,35 g L^{-1}
Carbono total	175,19 g L^{-1}
Nitrogênio amídico	20 g L^{-1}
Nitrogênio amoniacal	30 g L^{-1}
Fósforo (P_2O_5)	2,48 g L^{-1}
Potássio (K_2O)	11,80 g L^{-1}
Cálcio (Ca)	0,33 g L^{-1}
Magnésio (Mg)	0,69 g L^{-1}
Enxofre (S)	47,27 g L^{-1}
Cobre (Cu)	2,0 mg kg^{-1}
Manganês (Mn)	19,0 mg kg^{-1}
Zinco (Zn)	3,00 mg kg^{-1}
Ferro (Fe)	122,0 mg kg^{-1}
Relação C/N (C total e N total)	6/1

Fonte: Costa et al. (2003).

Na Tabela 2 estão computados os resultados das análises realizadas em cada uma das três coletas de efluente.

Tabela 2 – Resultados das análises realizadas nos efluentes em termos de pH, densidade, NT e COT

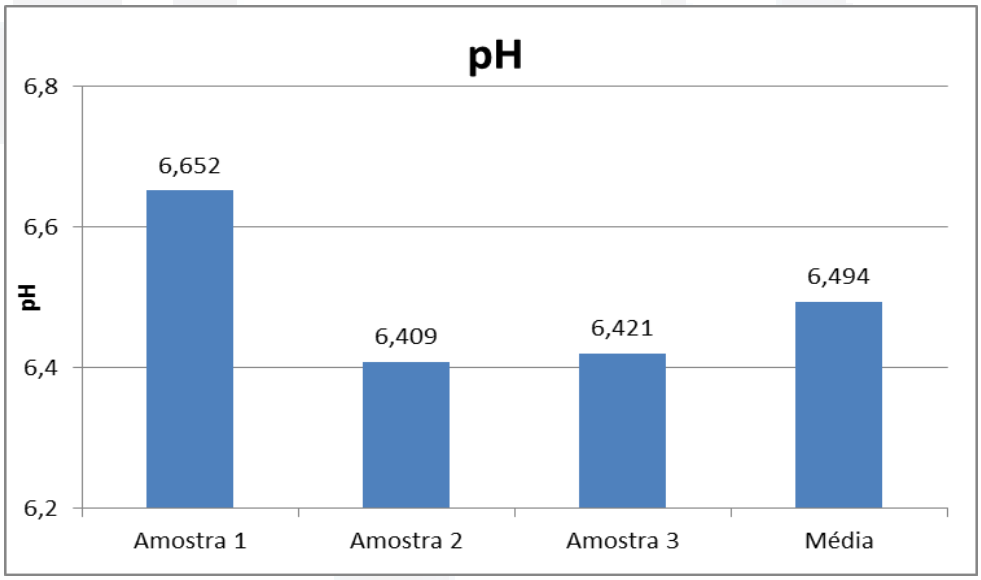
	pH	**Densidade (g/cm^3)**	**Nitrogênio Total (mg/L)**	**Carbono Total (mg/L)**
Coleta 1	6,652	1,0379	5.570	35,15
Coleta 2	6,409	1,0381	6.000	23,04
Coleta 3	6,421	1,0390	6.663	22,50

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da avaliação da Tabela 2, mostra-se uma uniformidade nos resultados de pH e densidade das três amostras, em função das coletas serem realizadas todas no mesmo ponto da lagoa de tratamento. Já os valores de Nitrogênio total tiveram um aumento da primeira para a terceira amostra, isso pode ser devido ao maior número de lavagens efetuadas nos dias das coletas. Ao contrário os valores de Carbono Total encontrados decrescerem da primeira para a terceira amostra, devido a que nestes dias as lavagens foram efetuadas com uma concentração variável e baixa de detergentes.

No Gráfico 1, tem-se o comparativo entre resultado de pH entre as amostras.

Gráfico 1 - representação gráfica dos valores de pH nas três amostras, coletadas em diferentes datas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que os resultados de pH são todos próximos da neutralidade, apresentando uma uniformidade nos resultados, não necessitando assim de nenhuma correção de pH antes da aplicação do fertilizante no solo.

Segundo Costa et al. (2003), no seu experimento realizado com o resíduo líquido *Ajifer* os resultados de pH ficaram baixos, na ordem de 3,2, o que foi considerado um provável motivo da baixa perda de $N\text{-}NH_3$, ao contrário dos resultados encontrados neste trabalho, onde o pH teve uma média de 6,494, em função da solução de nitrato de amônio utilizado no processo produtivo dos

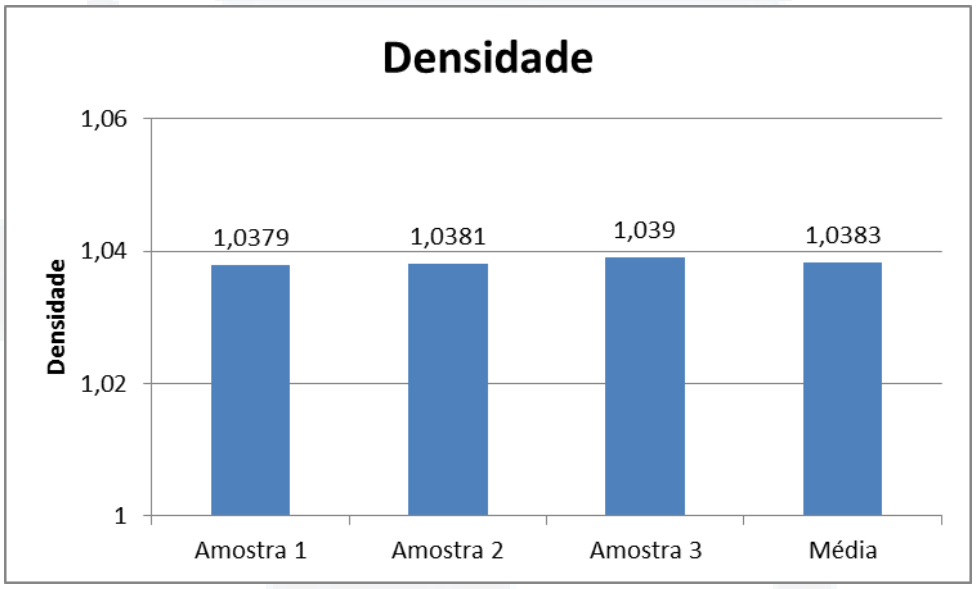
BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

explosivos ter pH em torno de 6,5.

A explicação da baixa perda de N-NH_3 mesmo com pH próximo ao neutro se deve pelo fato do resíduo da fabricação de explosivos ter nitrogênio na forma de N-nitrato de Amônio.

No Gráfico 2, tem-se o comparativo entre os resultados de densidade das três amostras.

Gráfico 2 - Representação gráfica dos valores de densidade nas três amostras coletadas em diferentes datas



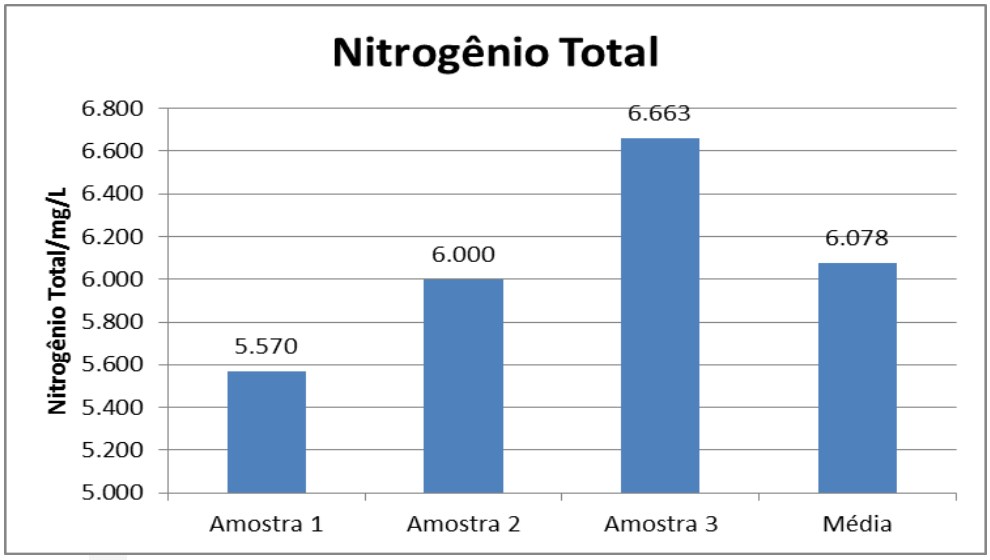
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que os resultados de densidade apresentaram uma uniformidade nas três amostras, onde ambas ficaram próximas de 1,00 g/cm^3, o que mostra que o efluente está bem diluído, se comparado a densidade da solução de nitrato de amônio utilizada no processo produtivo, que fica em torno de 1,38 g/cm^3.

No Gráfico 3, tem-se comparativo entre os resultados de Nitrogênio Total das três amostras.

Gráfico 3 - Representação gráfica dos valores de nitrogênio total nas três amostras, coletadas em diferentes datas.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de Nitrogênio Total indicam que o efluente contêm uma alta concentração de Nitrogênio, média de 6.078 mg/L de efluente, resultado esperado para o emprego como fertilizante nitrogenado, quantidade alta devido à utilização de nitrato de amônio como principal matéria prima na fabricação de explosivos.

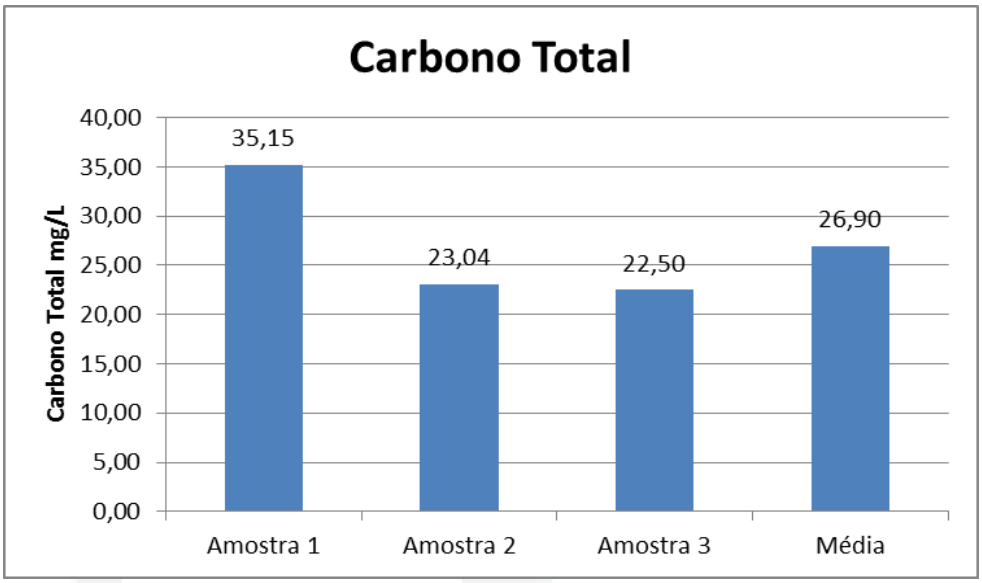
A diferença nos valores das concentrações de nitrogênio total entre as três amostras provavelmente deve-se ao fato de acontecerem mais lavagens em certos dias de produção.

Comparando o resíduo estudado neste trabalho ao *Ajifer*, um resíduo líquido resultante da indústria alimentícia, estudado por Costa et al. (2003), que apresenta 50 g/L de nitrogênio, contra 6,07 g/L, temos uma diferença de aproximadamente dez vezes mais, que o resíduo da fabricação de explosivos, em função do seu enriquecimento com nitrogênio.

No Gráfico 4, tem-se o comparativo entre os resultados de Carbono Total das três amostras.

Gráfico 4 - Representação gráfica dos valores de carbono total nas três amostras, coletadas em diferentes datas.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

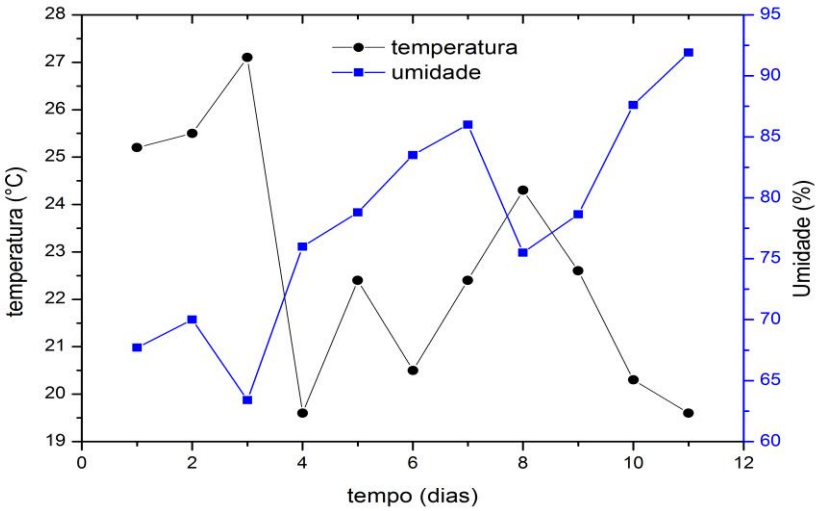


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando os resultados de Carbono Total obtidos, verifica-se que a quantidade de carbono total é baixa, se comparada a outros efluentes, não sendo necessário nenhum tratamento para redução de Carbono Total antes da aplicação no solo. Comparando os resultados com o resíduo *Ajifer,* que possui 175,19 g/L, essa diferença fica visível, sendo aproximadamente seis vezes menor.

No Gráfico 5, têm-se as variações de temperatura e umidade no período de dez dias da primeira amostra.

Gráfico 5 - Representação gráfica dos valores da variação de temperatura e umidade da amostra 1.

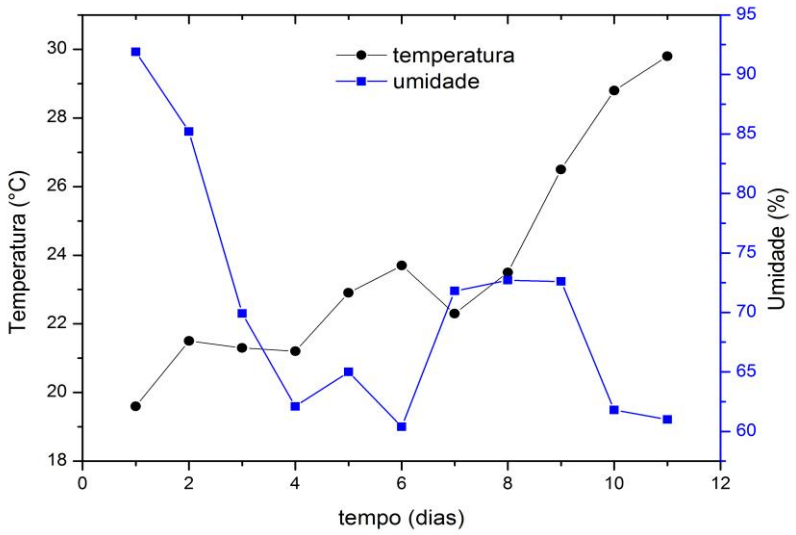


Fonte: Elaborado pelo autor.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

No Gráfico 6, têm-se as variações de temperatura e umidade no período de dez dias da segunda amostra.

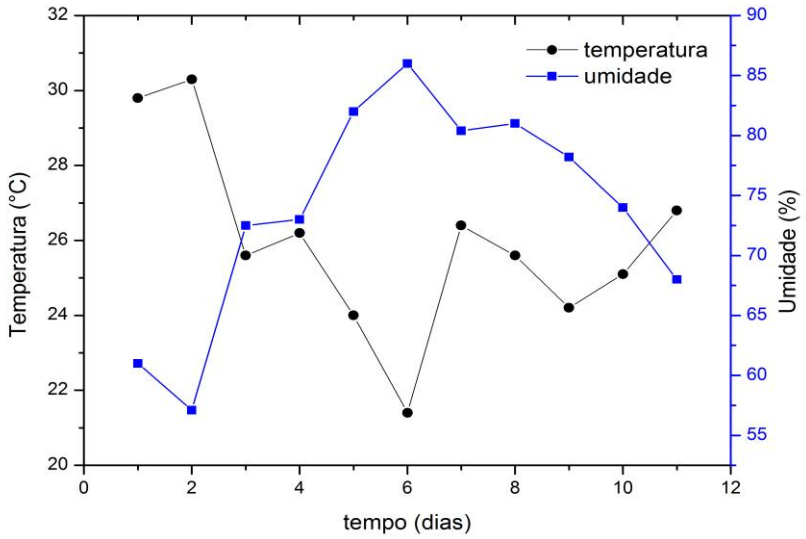
Gráfico 6 - Representação gráfica dos valores da variação de temperatura e umidade da amostra 2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No Gráfico 7, têm-se as variações de temperatura e umidade no período de dez dias da terceira amostra.

Gráfico 7 - Representação gráfica dos valores da variação de temperatura e umidade da amostra 3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Observando os valores das variações de temperatura e umidade entre as três amostras constata-se que as médias de temperatura ficaram praticamente constantes em cada uma das amostras, não apresentaram variações significantes. Nota-se que as temperaturas da amostra três foram mais acentuadas ficaram entre 20 ^{0}C e 30 ^{0}C, mais do que nas amostras 1 entre 19 ^{0}C e 27 ^{0}C, e 2, entre 19 ^{0}C e 29 ^{0}C. Já a umidade teve uma variação diária significativa nas três amostras. Ficaram entre 63% - 92% na amostra 1, 61% - 92% na amostra 2, e 57% - 80% na amostra 3.

Segundo STAFANATO et al. (2013) as perdas por volatilização de NH_3 são favorecidas nas condições do verão brasileiro, em que predominam altas temperaturas e umidade. Com isso, verifica-se que as médias de temperatura e umidade do ar influenciaram positivamente nas pequenas perdas de N-NH_3 encontradas, pois tiveram médias de 22 ^{0}C na amostra 1, 23,7 ^{0}C na amostra 2, e 26,0 ^{0}C na amostra 3, baixas se comparado com uma média de 32,5 ^{0}C, obtidos no trabalho efetuado por STAFANATO et al., (2013).

Na Tabela 3, estão relacionados os resultados da perda de N por volatilização da amônia.

Tabela 3 - Resultados da perda de N por volatilização da amônia

	Amostra 1	**Amostra 2**	**Amostra 3**	**Média**
N-NH_3 (mg/L)	16,06	3,41	31,81	17,09

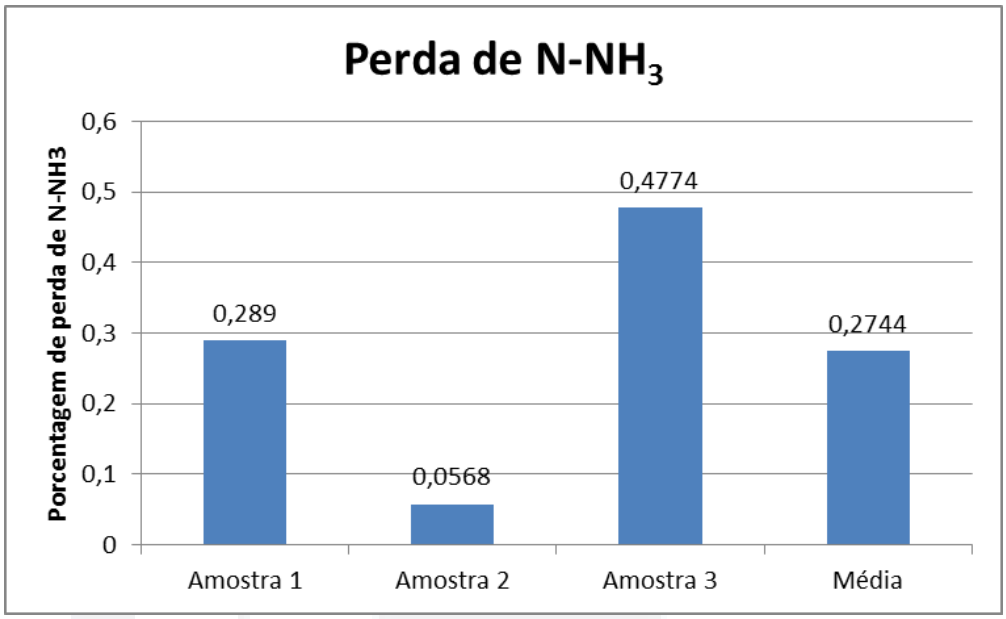
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se uma considerável variação nos resultados de N-NH_3 obtidos. Isto se deve ao fato de variações nas condições ambientais onde o experimento ficou acondicionado, como oscilações de temperatura e umidade, o que de fato interfere na volatilização da amônia. A temperatura é uma variável que determina a intensidade de perda de N-NH_3, como o sistema estudado ficou isolado em uma sala, as baixas perdas de nitrogênio não podem ser extrapoladas para o campo, onde encontramos maiores oscilações de temperatura, umidade, vento e precipitações.

No Gráfico 8, têm-se os resultados da perda de N-NH_3 em porcentagem.

Gráfico 8 - Representação gráfica dos valores das perdas de nitrogênio por volatilização da amônia nas três amostras, coletadas em diferentes datas.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Nitrato de amônio é a principal matéria prima dos explosivos, sendo assim é encontrado em grande quantidade no efluente resultante do processo. Com isso, tem como principal fonte de nitrogênio o nitrato de amônio.

Pode-se observar que os resultados da perda de Nitrogênio por volatilização da amônia foram baixos. Segundo (COSTA et al. 2003) as perdas de Nitrogênio são menos susceptíveis quando utilizado Nitrato de Amônio como fonte de Nitrogênio.

Na amostra três tivemos a maior perda de N-NH_3, devido a esta amostra ter a maior concentração de nitrogênio total, e provavelmente por ter sido exposta a uma maior média de temperatura.

O efluente estudado apresentou uma perda de N-NH_3 de aproximadamente 0,28 %, valor aproximadamente 32 vezes menor se comparando ao produto *Ajifer* que apresentou uma perda de N-NH_3 por volatilização de 9 %, valor aproximadamente 15 vezes menor. Menor ainda se comparado à perda de N-NH_3 por volatilização do principal fertilizante nitrogenado utilizado no Brasil, a Ureia, que apresentou uma perda de 36 %, mas que pode chegar até 94 % segundo (COSTA et al. 2003).

Todos os resultados foram obtidos utilizando uma concentração média de 100 kg de Nitrogênio por hectare de solo.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Esta pequena perda de nitrogênio se deve ao fato do Nitrato de Amônio ser a fonte de nitrogênio do efluente estudado, que apresenta o nitrogênio na forma de N-nitrato de amônio, e não na forma N-amídico, sendo assim uma fonte de nitrogênio menos susceptível a perda de $N\text{-}NH_3$ por volatilização.

Outro fato que deve ser levado em consideração pode ser atribuído ao método empregado na captura da amônia, no qual o dispositivo semiaberto estático, que permanece isolado da ação do vento durante o período de avaliação, pode subestimar a perda real de nitrogênio por volatilização de amônia (DUARTE et al. 2007).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

5 CONCLUSÃO

Nas análises do efluente estudado os valores médios de pH ficaram próximos da neutralidade 6,494, e as concentrações de carbono total encontrados ficaram com valores baixos, uma média de 26,90 mg/L, mostrando não ser necessário nenhum tipo de tratamento antes de sua utilização como fertilizante no solo.

A perda de Nitrogênio por volatilização da amônia do resíduo estudado obteve uma média de aproximadamente 0,28 %, um resultado ótimo se comparado à ureia, principal fertilizante nitrogenado empregado no Brasil, em função da alta concentração de nitrogênio que contêm, mas em contraponto chega a ter perdas de nitrogênio por volatilização de até 94%, o que é um dos grandes problemas enfrentados, pois compromete totalmente sua eficiência. Os resultados encontrados foram baixos, superando também os resultados do *Ajifer,* que teve uma perda de nitrogênio de 9%. O *Ajifer,* é caracterizado como um resíduo resultante do processo de fermentação glutâmica, que está sendo uma nova opção de fertilização nitrogenada cada vez mais utilizada nos canaviais como fonte de nutrientes.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que o efluente proveniente da fabricação de explosivos é uma boa opção no emprego como fertilizante líquido nitrogenado. Visto que obteve uma baixa perda de nitrogênio, e uma alta concentração de nitrogênio, uma média de 6.078 mg/L, resultados esperados para emprego deste resíduo como fertilizante nitrogenado líquido, isto devido ao nitrato de amônio ser a principal matéria prima utilizada no processo de fabricação dos explosivos.

Comparando a concentração de nitrogênio total obtida neste experimento, com as concentrações presentes no *Ajifer,* temos uma inferioridade que chega a ser dez vezes menor. Essa diferença pode ser suprida fazendo-se aplicações mais concentradas deste efluente, ou ainda mesmo submetê-lo a um processo de concentração do nitrogênio nele contido, podendo assim surgir como uma nova alternativa para reutilização na agricultura, mais eficiente do que outros fertilizantes, do ponto de vista da pequena perda de nitrogênio que sofreu.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

REFERÊNCIAS

ACOSTA, José Alan de Almeida **Dinâmica do Nitrogênio sob sistema Plantio direto e parâmetros para o manejo da adubação nitrogenada no milho**. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/projetoaquarius/_t_alan_acosta.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2014.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** Porto alegre: Editora Bookman. 2. ed. 2002.

BERTONCINI, Edna Ivani Tratamento de efluentes e reuso da água no meio agrícola. **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária,** jun. 2008.

COSTA, M.C.G. et al. Volatilização de N-NH_3 de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 27, p. 631-637, 2003.

DUARTE et al. Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia com aplicação de uréia em solo de várzea com diferentes níveis de umidade. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 3, mai./jun. 2007.

HARRIS D. C. **Análise Química Quantitativa**, Editora LTC, 5^0 edição, 2001, p.368.

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas.** São Paulo: Varela editota e livraria, 2001.

PEREIRA, Junior, Ednaldo Barbosa. **Adubação nitrogenada e fosfatada na cultura do feijão caupi no município de Souza-PB.** Mossoró, 2012. Disponível em: <http://www2.ufersa.edu.br/portal/view/uploads/setores/82/Tese%20EDNALDO%20BARBOSA%20PEREIRA%20JUNIOR.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2014.

RIBEIRO, L. Paulo César. **Fábrica de fertilizantes nitrogenados e produção de etanol no norte Fluminense**. Biblioteca digital da câmara dos deputados. Brasília, DF, 2007.
RUSSELL, John Blair. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, p. 1014. 1994.

SHREVE, R. Norris; BRINK Jr, J. A. **Indústrias de Processos Químicos.** 4. ed. Rio

de Janeiro: Editora Guanabara, p. 252-311-317, 1997.

STAFANATO, Juliano Bahiense et al. Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. **R. Bras. Ci**. **Solo**, Viçosa, v. 37, p. 726-732, 2013.

VIANNA, M.R. **Casa de Química para estações de tratamento de água.** Belo Horizonte: Imprimatur Artes Ltda, 2001.

XAVIER, Marco A. S. **Arquivo do Agrônomo**. n. 10, 1996. Disponível em: <http://issuu.com/marcoaureliosouzaxavier/docs/nutrifatos>. Acesso em: 28 ago. 2014.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)